

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-117272  
(43)Date of publication of application : 27.04.2001

---

(51)Int.CI. G03G 9/087  
B01F 7/16

---

(21)Application number : 11-299138 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD  
(22)Date of filing : 21.10.1999 (72)Inventor : SATO KAZUHIRO  
FUJINO TAKEO  
OGUCHI TERUO

---

## (54) METHOD OF PRODUCING TONER BY POLYMERIZATION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of producing an electrophotographic toner excellent in the safeness for the environment with <70 ppm residual polymerizable monomers.  
**SOLUTION:** The amount of the residual polymerizable monomers in the electrophotographic toner is decreased by subjecting a dispersion liquid of polymerized particles obtained after suspension polymerization to the treatment by reduced pressure stripping under a specified stirring condition.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開2001-117272(P2001-117272A)  
(43)【公開日】平成13年4月27日(2001. 4. 27)  
(54)【発明の名称】重合法トナーの製造方法  
(51)【国際特許分類第7版】

G03G 9/087  
B01F 7/16

【FI】

B01F 7/16 Z  
G03G 9/08 384

【審査請求】未請求

【請求項の数】1

【出願形態】OL

【全頁数】11

(21)【出願番号】特願平11-299138

(22)【出願日】平成11年10月21日(1999. 10. 21)

(71)【出願人】

【識別番号】000229117

【氏名又は名称】日本ゼオン株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)【発明者】

【氏名】佐藤 一宏

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)【発明者】

【氏名】藤野 竹生

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)【発明者】

【氏名】小口 照男

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社総合開発センター内

【テーマコード(参考)】

2H005  
4G078

【Fターム(参考)】

2H005 AA01 AB06 AB09 CA04 EA07  
4G078 AA03 AB11 BA05 DA01 EA20

(57)【要約】

【課題】残留重合性单量体が70ppm未満の環境安全性に優れた電子写真用トナーの製造方法を提供する。

【解決手段】懸濁重合後に得られる重合体粒子分散液を特定の攪拌条件下での減圧ストリッピング

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】少なくとも着色剤と重合性単量体とからなる重合性単量体組成物を水系媒体中で懸濁重合して重合体粒子の分散液を得る工程と、当該分散液を攪拌しながら重合体粒子中の揮発性物質を除去する工程とを含み、前記攪拌に用いる攪拌翼の一部が、攪拌中の分散液面に突出していることを特徴とする重合法トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真の現像に用いられるトナーの製造方法に関するものである。本発明は、残留重合性单量体が少なく、環境安全性に優れた電子写真用トナーの製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】一般に電子写真用トナーは、結着樹脂を着色剤、帯電制御剤、離型剤などと混練、粉砕、分級して得られる粉砕法トナーと、重合性单量体、着色剤、帯電制御剤、離型剤等の混合物を懸濁、重合して得られる重合法トナーに大別される。重合法トナーは、乳化重合、分散重合などの方法で重合した微粒子として得られる。何れの手法でも重合工程で完全に重合性单量体を反応させることは困難であり、僅少の未反応の单量体がトナー中に残留してしまう。重合性单量体の残留したトナーを静電画像形成装置で使用すると、画像定着時の加熱等により残留重合性单量体がトナー中から揮発して作業環境を悪化させたり、不快な臭気を発生させる。また、残留重合性单量体の多い電子写真用トナーは、保存中にオフセットしやすい、静電画像現像装置の部材上にフィルミングしやすいなどの問題がある。

【0004】重合法トナーの重合反応後的一般的な工程には、洗浄工程、脱水工程及び乾燥工程があ

報)などが知られている。これらのうち脱水工程前に揮発性物質を除去する工程では、分散液の気一液界面での発泡と、それに【0005】脱水工程前に揮発性物質を除去する工程では、分散液の気一液界面での発泡と、それに伴う除去能力の低下や、粒子の凝集といったトナー品質への悪影響がしばしば問題になる。その対策として、液表面に水系媒体を噴霧しながらストリッピング処理を行ったり、消泡剤を添加してストリッピング処理を行うことで処理中の泡の発生を抑制する。しかしながら、前者はストリッピング中の水系媒体によるエネルギーコストが増大する傾向となり、後者は製品中に体量の増加により水系媒体除去に必要なエネルギーコストが増大する傾向となり、後者は製品中に残留した消泡剤がトナー粒子の表面特性を変化させ、帯電低下、抵抗低下といった物性への悪影響を及ぼすことがあった。

【0006】このように、従来から重合法トナーにおいて、重合後の処理による残留重合性単量体の低減手法が種々検討されているものの、トナー性能を維持しつつ、昨今の残留重合性単量体100ppm未満という厳しい環境安全性に対する要求に応えることは困難であり、特に低温定着トナーの工業生産にも適した残留重合性単量体の低減方法は見いだされていなかった。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】かかる従来技術のもと、本発明者らは、残留重合性单量体などの揮発性物質の除去工程において、発泡やトナー凝集を抑制するべく鋭意検討した結果、懸濁重合終了後の重合体粒子の分散液面下に攪拌翼が完全に埋もれた状態で攪拌するのではなく、当該分散液の液面に少なくとも一部が突出した攪拌翼を用いて攪拌することによって、処理中に、泡の発生なしに水系媒体、残留重合性单量体および有機溶剤などの揮発性物質を除去することが容易であることを見いだし本発明を完成するに到った。

〔0008〕

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、少なくとも着色剤と重合性单量体とかくする

重合性单量体組成物を水系媒体中で懸濁重合して重合体粒子の分散液を得る工程と、当該分散液を攪拌しながら重合体粒子中の揮発性物質を除去する工程とを含み、前記攪拌に用いる攪拌翼の一部が、攪拌中の分散液面に突出していることを特徴とする重合法トナーの製造方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】(1)重合法トナーの製造方法<懸濁重合>本発明において、懸濁重合は公知の方法を採用すればよい。例えば、重合性单量体、着色剤、マクロモノマー、分子量調整剤、帶電抑制剤、離型剤などの添加剤を含む混合物を、水系分散媒体中に投入、攪拌して液滴粒子を造粒し、必要に応じて重合開始剤存在下、攪拌、昇温して重合するなどの方法によることができる。水系分散媒体中には分散安定剤を含んでいてもよい。こうして得られた重合体粒子の分散液がストリッピング処理に用いられる重合体粒子の分散液(以下、単に重合体分散液と言うことがある)である。トナー製造に際しては、この後、分散媒体を除去するために脱水、乾燥工程を経る。

【0010】重合に際しては、重合性单量体の重合を一段で行なってもよいし、二段階に分けて行なってもよい。例えば、二段階に分けて重合する場合、(1)一段目に重合する单量体(コア用重合性单量体)と二段目に重合する单量体(シェル用重合性单量体)の組成を変えて、一段目の重合で低Tgのコアを形成させ、二段目の重合で高Tgの層(シェル)を形成させる方法、(2)一段目に单量体を重合させ粒子を形成させた後、任意の重合体成分を添加して当該粒子に重合体成分を吸着または固着させる方法などによって、コア・シェル型重合体粒子を製造し、低温定着性と高温保存性のバランスの良好な、いわゆるカプセルトナーを得ることもできる。

【0011】本発明に用いる重合性单量体の主成分としてモノビニル系单量体を挙げることができる。この重合性单量体が懸濁重合され、重合体粒子中の結着樹脂成分となる。モノビニル系单量体の具体例としては、スチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系单量体;アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸单量体;アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどの不飽和カルボン酸エステル单量体;アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸の誘導体;エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン;塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル单量体;

【0012】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル;ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル;ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン系单量体;2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル单量体;等のモノビニル系单量体が挙げられる。これらのモノビニル系单量体は、単独で用いてもよいし、複数の单量体を組み合わせて用いてもよい。これらのモノビニル系单量体のうち、スチレン系单量体、不飽和カルボン酸单量体、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸の誘導体などが好ましく、特にスチレン系单量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステルが好適に用いられる。

【0013】これらのモノビニル系单量体とともに任意の架橋性モノマーを用いると、定着性、特にオフセット性が向上する。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物;エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート等の多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル;N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル;3個以上のビニル基を有する化合物;等を挙げることができる。これらの架橋性モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明では、架橋性モノマーを、モノビニル系单量体100重量部に対して、通常、0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部の割合で用いることが望ましい。

【0014】着色剤はトナーに通常使用されるものであれば、特に制限はない。黒色着色剤として、カーボンブラック、ニグロシンベースの染顔料類;コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子;などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒子の粒径が20~40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、またトナーの環境への安全性も高まるので好ましい。カラートナーには、通常イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤などを使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー-3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、9

7、120、138、155、180および181等が挙げられる。

【0015】マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0016】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17および60等が挙げられる。これら着色剤は、モノビニル系单量体100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。

【0017】また、本発明では、マクロモノマーをモノビニル系单量体とともに重合性单量体組成物中に含ませることができる。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基(アクリロイル基、メタクリロイル基など)を有するもので、数平均分子量が、通常1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。マクロモノマーの量は、上述したモノビニル系单量体と架橋性モノマーの総量100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好適には0.03～5重量部、さらに好適には0.05～1重量部である。この範囲であれば保存性と定着性との良好なバランスが得られる。

【0018】分子量調整剤としては、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；を例示することができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは、重合の途中で反応系に添加することができる。上記分子量調整剤は、重合性单量体100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部用いる。

【0019】帯電制御剤としては、例えば、ボントロンN01(オリエント化学社製)、ニグロシンベースEX(オリエント化学社製)、スピロブラックTRH(保土ヶ谷化学社製)、T-77(保土ヶ谷化学社製)、ボントロンS-34(オリエント化学社製)、ボントロンE-81(オリエント化学社製)、ボントロンE-84(オリエント化学社製)、ボントロンE-89(オリエント化学社製)、ボントロンF-21(オリエント化学社製)、COPY CHRGE NX VP434(ヘキストインダストリー社製)、COPY CHRGE NEG VP2036(ヘキストインダストリー社製)、TNS-4-1(保土ヶ谷化学社製)、TNS-4-2(保土ヶ谷化学社製)、LR-147(日本カーリット社製)等の帯電制御剤、特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム(塩)基含有共重合体、特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸(塩)基含有共重合体等の帯電制御剤(帯電制御樹脂)を用いることができる。帯電制御樹脂は、高速連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができる点で好ましい。

【0020】本発明に用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ニ塩酸塩、2,2'-アゾビス-2-メチル-N-1,1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーアクシピバレート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、1,1',3,3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類などを例示することができる。

【0021】また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。このうち、使用される重合性单量体に可溶な油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤を油溶性の重合開始剤と併用することもできる。重合開始剤は、重合性单量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、更に好ましくは0.5～10重量部用いる。重合開始剤は、重合性单量体組成物中に予め添加することができるが、場合によっては、造粒工程終了後の重合体粒子の分散液に添加することもできる。

【0022】本発明で必要に応じて使用される離型剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；分子末端酸化低分子量ポ

リプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシャートロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテラパルミテート、ペンタエリスリトールテトララウレートなどのペンタエリスリトールエステルやジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサラウレートなどのジペンタエリスリトールエステル等多官能エステル化合物；などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用される。

【0023】これらのうち、合成ワックス、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～200°C、好ましくは50～180°C、60～160°Cの範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80°Cの範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多価エステル化合物が、トナーとしての定着一剥離性バランスの面で特に好ましい。とりわけ分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し25°Cで5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下であるジペンタエリスリトールエステルは、定着温度低下に著効を示す。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤は、重合性单量体100重量部に対して、0.1～20重量部(更には1～15重量部)用いることが好ましい。

【0024】本発明に用いられる分散安定剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。特に架橋性モノマーを共重合させなかった場合には、難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤が、揮発性物質除去処理中の重合体粒子の分散安定性ならびに、トナーの定着性と保存性とを改善するために好適である。

【0025】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0026】本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50(個数粒径分布の50%累積値)が0.5μm以下で、D90(個数粒径分布の90%累積値)が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0027】分散安定剤は、重合性单量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部の割合で使用する。この割合が少ないと充分な重合安定性や減圧ストリッピング中の分散安定性を得ることが困難であり、凝集物が生成し易くなる。逆に、この割合が多いとトナー粒径が細かくなりすぎるので好ましくない。

【0028】<揮発性物質除去処理>上述の方法により懸濁重合後に得られる重合体粒子の分散液を攪拌して、重合体粒子中の水系分散媒、残留重合性单量体、有機溶媒などの揮発性物質を低減する。揮発性物質除去に際しては、減圧加熱処理する方法、窒素や水蒸気などを吹き込むバーリング法、ストリッピング法、フラッシング法などいかなる方法を採用しても良いが、揮発性物質除去の効率が良好な点から減圧ストリッピング法が好ましい。こうした方法によれば、分散媒が残留重合性单量体を伴って減圧留去されるため、重合体粒子から重合性单量体を高効率で除去することが可能である。また、分散液中には懸濁重合に際して用いたコロイド(分散剤)が存在し、この分散剤によって重合体粒子が保護されるため、結着樹脂のTg以上の温度条件での処理であっても重合体粒子の凝集

を防ぐことができる。

【0029】減圧ストリッピング法による処理(以下、減圧ストリッピング処理という)の場合は、通常減圧された蒸発タンク内で行う。また減圧ストリッピング処理では、揮発性物質は気体となるため、通常蒸発タンクから外部へ気体が排出されることになる。揮発性物質が気体となることにより、蒸発タンク内の重合体粒子分散液の気-液界面で泡が発生しようとするが、重合性粒子分散液の液面から少なくとも一部が突出した攪拌翼を用いて攪拌しながらストリッピング処理することで、気-液界面の泡に機械的衝撃による破泡効果を連続的に与えることとなり、操業が安定で且つトナー品質への悪影響のない処理が可能となる。本発明における蒸発タンク内の攪拌翼は、揮発性物質除去処理中、重合体分散液の液面上に少なくとも一部が突出している状態であればよく、その形状は限定されるものではない。

【0030】攪拌状態にある液面は、攪拌速度などの外的要因によりその位置を変えるが、攪拌状態で、攪拌翼の一部が液面から突出していればよい。攪拌翼の突出は攪拌中を通して必ず突出しているのが好ましいが、攪拌時間全体の50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上の時間、攪拌翼が液面より連続して、または間欠的に突出していれば、泡の発生を抑制することができる。本発明において、攪拌翼は、攪拌中の分散液面に少なくともその一部が突出している状態にあることが必要である。翼が複数ある場合、その1翼以上が液面から突出するように設計されれば良い。ここで「突出する一部」は、攪拌翼の形状により、先端、中央、中心部、などいずれの箇所であってもよい。突出している部分の大きさも特に制限されず、液面Lに接している翼の辺wとこの辺と対をなすもう一辺w'の、少なくともwの一部が液面Lより突出していればよい。すなわち、液面Lより突出した部分のそれぞれの長さ(dとd'；いずれも0または正の数)のうちdが正の数であればd'は0(w'が完全に液面の下となる)であってもよい。また、翼が複数ある場合、すべての翼が液面に突出してもよいし、一部の翼だけが液面に突出していてもよい。好適には、dおよびd'の平均値(翼が複数ある場合は、そのすべての翼の平均値)が、蒸発タンクの胴径(直径)に対して、3%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上である(図3参照)。

【0031】本発明において用いられる攪拌翼としては、例えば、幅広パドル翼、幅広傾斜パドル翼、ブルマージン翼及びその変形翼、フルゾーン型翼、ウォールウェッター翼等が例示されるが、分散液を均一混合しながら、ストリッピング処理中の液量変化に対応できる形として、ブルマージン翼、フルゾーン型翼及びウォールウェッター翼及びこれら変形翼が好ましい。また、均一混合と液面の破泡効果を両立するため多段翼とし、液中側(下段)を均一混合を重視した傾斜パドル翼のような翼形状、液面側(上段)を破泡効果を重視したブルマージン翼のような翼形状とすることもできる。

【0032】ストリッピング処理の終了は、ストリッピング処理開始前の重合体粒子の体積を100%として、処理後の分散媒の体積が50～250%、好ましくは75～225%となった時点であり、処理開始から通常0.5～50時間、好ましくは1～30時間、より好ましくは3～20時間である。減圧ストリッピング処理では分散媒、水系媒体及びその他揮発性物質の蒸発、回収によって、系内の重合体分散液の濃縮が同時に行われる。

【0033】ストリッピングに際して、重合体分散液を加熱することで、揮発性物質の揮発、回収効率を高めることができる。重合体分散液の加熱は、熱媒循環用ジャケットを設けた蒸発タンクを用いること、熱交換器を内部に設けた蒸発タンクを用いること、外部熱交換器を接続した蒸発タンクを用いること、蒸発タンク内に加熱気体を吹込むこと等によって行うことができる。これらの加熱方法のうち、熱媒循環用ジャケットを設けた蒸発タンクを用いる方法が好ましい。

【0034】重合体分散液の温度(°C)は、分散液温度Ts(°C)と当該重合体粒子のガラス転移温度Tg(°C)の関係がTg≤Ts<100°C、好ましくはTg≤Ts≤90°C、より好ましくはTg+5°C≤Ts≤85°Cでほぼ一定となるようにするのが望ましい。TsがTgよりも低いと蒸発が少なくなる上、重合体粒子中の残留重合性単量体の移動が極端に遅くなるため、残留重合性単量体の除去速度が著しく低下する。この観点からTsはTgより5°C以上高く設定するのが望ましい。また、Tsが100°Cより高いと熱により重合体粒子の分散安定性が低下して処理中に凝集物、タンク缶壁や攪拌機へのスケール付着が増大する。なお、重合性単量体の重合によって生成する結着樹脂のTgが2点以上ある場合、一番低いTgを基準とする。ここでTgは、示差走査熱量計(DSC)によって測定される値である。

【0035】蒸発タンク内の圧力は処理温度と分散媒(通常は水)の蒸気圧の関係で決定されるが、本発明においては圧力を適切に調整するのがよい。圧力は、通常50～500torr、好ましくは150～40

Otorrの範囲であれば、トナーの凝集、器壁へのスケール付着、発泡が効率よく防げる点で好適である。高過ぎる圧力で熱交換器などの加熱装置を用いる場合は重合体粒子の分散液をかなり高温に加熱することになるため、加熱装置部分での重合体分散液の重合体粒子の分散安定性が低下し、処理中に凝集物や器壁へのスケール付着が増大することがある。また、低過ぎる圧力では処理温度における分散媒の蒸気圧に対して圧力が低くなるので気液平衡が一気に気体側に移行して、蒸発タンク中の重合体分散液内部から分散媒やその他の揮発性物質の沸騰が始まり、泡の抑制が困難になることがある。

【0036】更に本発明においては、分散液中の重合体粒子と分散媒体の界面更新を促進して残留重合性単量体の蒸発を促すため、系の温度や圧力のバランスを不安定化させない範囲で、蒸発タンク内の液相に気体を吹込みながら減圧ストリッピング処理することができる。吹込む気体は特に限定されるものではなく、水蒸気、乾燥空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。これらのうち、不燃性気体であることが好ましい。また、上記気体を吹込む際、重合体粒子の凝集防止の意味から、気体の温度は100°C未満の温度が好ましい。

【0037】本発明においては、揮発性物質除去処理の後、通常の脱水、洗浄、乾燥処理を行なって重合体の乾燥粒子(トナー)を得る。得られた粒子の残留重合性単量体は70ppm未満、好ましくは60ppm以下である。

【0038】(2)重合法トナー本発明の重合法トナーは、残留重合性単量体が70ppm未満、好ましくは60ppm以下、流動性が55%以上、好ましくは60%以上の実質的に球形のトナーであり、上述した方法により得ることができる。また、本発明の実質的に球形のトナーは、体積平均粒径( $d_v$ )が3~15μm、好ましくは5~10μmであり、体積平均粒径と個数平均粒径( $d_n$ )の比( $d_v/d_n$ )が1~1.4、好ましくは1~1.3であり、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積( $S_c$ )を粒子の実質投影面積( $S_r$ )で割った値( $S_c/S_r$ )が1~1.3の範囲であり、かつBET比表面積(A)[ $m^2/g$ ]、個数平均粒径( $d_n$ )[μm]および真比重(D)の積( $A \times d_n \times D$ )が5~10の範囲のものであるのが望ましい。特に好ましい重合法トナーは、120°Cでの溶融粘度が10万ポイズ以下、好ましくは0.1~10万ポイズ、より好ましくは1~8万ポイズである。粘度測定はフローテスターを用いて測定すればよい。このような溶融粘度を持つトナーによれば高速での印刷によっても高画質が実現する。

【0039】さらに重合法トナー中の残留金属(イオン)量を制限するのが望ましい。特にマグネシウムやカルシウムなどの金属(イオン)がトナー中に残留していると、高湿条件下では吸湿を起こしトナーの流動性を低下させたり画質に悪影響を及ぼすことがある。こうしたトナー中に残留したマグネシウムやカルシウム(以下、単に残留金属という)のトナー中の含有量の少ないものは、高温高湿条件下でも、1分間に10枚以上を印刷できる高速機で高い印字濃度、カブリのない良好な画質を与えることができる。残留金属量は、好ましくは170ppm以下、より好ましくは150ppm以下、特に好ましくは120ppm以下である。残留金属を低減させるには、例えば前述するトナー製造工程の脱水段階で、連続式ベルトフィルターやサイホンピーラー型セントリヒュージなどの洗浄脱水機などを用いて脱水、洗浄、乾燥すればよい。乾燥後の粒子を分級したり、液滴造粒工程を工夫することなどにより体積平均粒径と個数平均粒径( $d_n$ )の比( $d_v/d_n$ )を調節することもできる。ここで残留重合性単量体の量、流動性、粒径、及び残留金属量などの値は、後述する実施例の方法により測定される値である。

【0040】また、コア物質と、これを被覆するコア物質より高いガラス転移点を持つシェル物質とからなる層構造を有するカプセルトナーは保存性の点で好ましい。さらに本発明の重合法トナーを外添処理に付し、トナー粒子の表面に添加剤(以下、外添剤という)を付着、埋設等させることによって、粒子の帯電性、流動性、保存安定性などを調整することができる。

【0041】外添剤としては、無機粒子、有機酸塩粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられ、有機酸塩粒子としてはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアガメタクリル酸エステル共重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。

【0042】また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー100重量部に対して、通常、0.1~

6重量部である。外添剤は2種以上を組み合わせて用いても良い。外添剤を組み合わせて用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。外添剤を前記重合体粒子に付着させるには、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌して行う。

#### 【0043】

【実施例】本発明の製造方法を実施例を示しながら、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は特に断りのない限り重量基準である。

#### 【0044】本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

(吸熱ピーク温度)ASTM D3418-82に準拠して測定した。DSC曲線は、温度速度10°C／分で昇温させたとき得られる曲線のピークトップを吸熱ピークとして測定した。使用した示差走査熱量計は、セイコー電子工業社製「SSC5200」である。

【0045】(粒径)重合体粒子(トナー粒子)の体積平均粒径( $d_v$ )及び粒径分布即ち体積平均粒径と平均粒径( $d_p$ )との比( $d_v/d_p$ )はマルチサイザー(コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパー チャー径:100μm、媒体:イソトンII、濃度10%、測定粒子個数:10000個の条件で行った。

【0046】(残留重合性单量体の量)ガスクロマトグラフィーにより、下記条件で下記方法により測定した。

カラム:TC-WAX, 0.25mm × 30m)

カラム温度:80°C インジェクション温度:200°C FID検出側温度:200°C 【0047】脱水処理後乾燥前の湿潤した重合体粒子または乾燥後のトナー0.7gを1mg単位まで精秤し、メタノールを加えて超音波で分散した後、メタノールで10mlに定容し、室温で24時間静置して抽出した。次いで、遠心分離にて不溶分を沈殿させた後、上澄み液2μlをガスクロマトグラフに注入して重合性单量体の残留を確認した。定量用標準試料は、各单量体のメタノール溶液とした。脱水後乾燥前の重合体粒子中の残留重合性单量体量は、湿潤した試料中の純固体分に対する比率として算出した。なお、純固体分は、■上記試料調整作業のために湿潤した重合体粒子を分取するのと同時に、1gを1mg単位まで精秤し、■これを赤外ランプで約200°C、30分間加熱して得た固体分重量を精秤し、■乾燥前後の重量差から純固体分割合を算出し、■この割合を、残留重合性单量体量測定のために用いた湿潤した重合体粒子重量に乗じて求めた。一方、乾燥後の重合体粒子中の残留重合性单量体量は、脱水後の重合体粒子を乾燥機にて45°Cで10時間乾燥して得られた重合体粒子の重量に対する比率として算出した。

【0048】(流動性)目開きが各々150μm、75μm及び45μmの3種の篩をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定する現像剤を4g精秤して載せる。次いで、この重ねた3種の篩を、粉体測定機(細川ミクロン社製:商品名「パウダー テスター」)を用いて、振動強度目盛4の条件で、15秒間振動した後、各篩上に残った現像剤の重量を測定する。各測定値を以下の式■、■及び■に入れて、流動性の値を算出する。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を求めた。

算出式:■a=[(150μm篩に残った現像剤重量(g))／4g]×100 ■b=[(75μm篩に残った現像剤重量(g))／4g]×100×0.6 ■c=[(45μm篩に残った現像剤重量(g))／4g]×100×0.2 流動性(%)=100-(a+b+c)

【0049】(残留金属量)誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP)(セイコー電子社製)を用いて、分散安定剤として用いた金属化合物由来のマグネシウムイオンを定量分析した。

【0050】(溶融粘度)フロー テスター(島津製作所製、CFT-500C)を用い、下記の測定条件で測定し、120°Cにおける溶融粘度を測定した。開始温度:35°C、昇温速度:3°C／分、予熱時間:5分、シリンダー圧力:10.0Kg·f/cm<sup>2</sup>、ダイス直径:0.5mm、ダイス長さ1.0mm、剪断応力:2.451×10<sup>5</sup>Pa、試料投入量:1.0～1.3g【0051】(画質の評価)

#### ・環境依存性(H/H, L/L)

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(12枚機)を定着温度を調節できるように改造した改造プリンターを用いて、35°C×80RH%(H/H)環境および10°C×20RH%(L/L)環境の各環境下で初期から連続印字を行い、反射濃度計(マクベス製)で印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計(日本電色製)で測定した感光体上の非画像部のカブリが15%以下の画質を維持できる連続印字枚数

を調べた。印字後の白色度B、印字前の白色度をAとすると、カブリ(%) = ((A-B)/A) × 100 の計算式で算出されるカブリ値を用いた。

【0052】(臭気の評価)前述の画質評価において、印字紙出口付近での単量体の臭気を健康な5人で官能評価した。5人が単量体の臭気を感じない(○)、1~2人が単量体の臭気を感じる(△)、3人以上が単量体の臭気を感じる(×)とした。

【0053】[実施例1]スチレン80.5部およびn-ブチルアクリレート19.5部からなるコア用重合性単量体(これらの単量体を共重合して得られた共重合体のT<sub>g</sub>=55°C)、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、T<sub>g</sub>=94°C)0.3部、ジビニルベンゼン0.5部、t-ドデシルメルカプタン1.2部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25B」)7部、帶電制御剤(保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」)1部、離型剤(フィッシャートロピッシュワックス、サズール社製、商品名「パラフリントスプレイ30」、吸熱ピーク温度:100°C)2部を、メデヤ型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、コア用重合性単量体組成物Aを得た。

【0054】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)10.2部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.2部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化物コロイド)分散液Aを調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定器(島津製作所社製)で測定したところ、粒径は、D<sub>50</sub>(個数粒径分布の50%累積値)が0.35μmで、D<sub>90</sub>(個数粒径分布の90%累積値)が0.62μmであった。

【0055】一方、メチルメタクリレート(T<sub>g</sub>=105°C)2部と水65部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液Aを得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、D<sub>90</sub>が1.6μmであった。

【0056】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液Aに、コア用重合性単量体組成物Aを投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤:t-ブチルパーオキシソブチレート(日本油脂社製、商品名「パ-ブチルIB」)6部添加後、エバラマイルダー(荏原製作所社製:商品名)を用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85°Cで重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達した後、前記シェル用重合性単量体の水分散液Aに水溶性開始剤(和光純薬社製、商品名「VA-086」=2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ハイドロキシエチル)-プロピオンアミド)0.3部を溶解し、それを反応器に入れた。4時間重合を継続した後、反応を停止し、重合体粒子の水分散液を得た。

【0057】上段翼として変形ブルマージン翼(図1、2参照)、下段翼として傾斜パドル翼を設置した攪拌機付き蒸発タンクに、上記により得た重合体の水分散液を投入し、蒸発タンク内を290torrまで減圧にした。その後、分散液を攪拌しながら75°Cまで加熱した。この条件を保持したまま、減圧ストリッピングを行ない、5時間後、減圧を解き、分散液を25°Cまで冷却した。減圧ストリッピング中に蒸発により液量が低下したが、処理中常に上段翼の一部が液面より突出した状態で攪拌されており、液面での泡の発生は認められなかった。また、減圧ストリッピング後の重合体分散液中の凝集物量増大ならびに蒸発タンク内および攪拌機へのスケールの付着は認められなかった。

【0058】上記により得たコア・シェル型重合体粒子の水分散液を、攪拌しながら、硫酸により洗浄(25°C、10分間)して、系のpHを4.5以下にした。この水分散液を濾過し、連続式ベルトフィルター(住友重機械工業社製、商品名「イーグルフィルター」)を用いて脱水、洗浄し、固体分を濾過分離した。その後、乾燥機にて45°Cで10時間乾燥し、コア・シェル型重合体粒子を得た。乾燥機にて乾燥する前及び後の重合体粒子中の残留重合性単量体量を測定した。

【0059】上記により得られた重合体粒子100部に、疎水化処理した平均粒子径14nmのシリカ(デグサ社製、商品名「RX200」)0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、電子写真用トナーとした。得られたトナーについて、評価を行った。測定結果、評価結果を表1に示す。

【0060】[実施例2]減圧ストリッピング処理の時間を10時間とした以外は、実施例1と同様にして電子写真用トナーを得た。なお、減圧ストリッピング中の泡発生ならびに、減圧ストリッピング後の重合体分散液中の凝集物量増大ならびに蒸発タンク内および攪拌機へのスケールの付着は認められなかった。測定結果、評価結果を表1に示す。

[実施例3]スチレン77部およびn-ブチルアクリレート23部からなるコア用重合性単量体(これらの

单量体を共重合して得られる共重合体のTg=48°C)と、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25」)7部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸含有共重合体(Mw=21,000、スチレン比率87%、n-ブチルアクリレート比率10%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸比率3%)1部、ジビニルベンゼン0.3部、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg=94°C)0.5部を、通常の攪拌装置で攪拌、混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。上記分散液に、ペンタエリスリトール=テトラミリステート10部を添加、混合、溶解して、コア用重合性单量体組成物Bを得た。

【0061】水酸化マグネシウムコロイドBの調製は、塩化マグネシウムの量を9.5部に、水酸化ナトリウムの量を5.8部にしたこと以外は、実施例1と同様にして行い、実施例1と同様に粒径分布を測定したところ、粒径は、D50(個数粒径分布の50%累積値)が0.36μmで、D90(個数粒径分布の90%累積値)が0.80μmであった。一方、メチルメタクリレート2部と水30部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性单量体の水分散液Bを得た。シェル用重合性单量体の液滴の粒径は、SALD粒径分布測定器(島津製作所社製)粒径分布測定器で測定したところ、D90が1.6μmであった。上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液Bに、上記コア用重合性单量体組成物Bを投入したこと、シェル用重合性单量体の水分散液として、シェル用重合性单量体の水分散液Bに、水溶性開始剤として過硫酸アンモニウム0.3部を蒸留水65部に溶解したものを用いたこと以外は実施例1と同様にして、重合体の水分散液を得た。

【0062】得られた水分散液について、実施例1と同様にして減圧ストリッピング処理を実施した。酸洗浄時の系のpHを4以下にし、乾燥を一昼夜にしたこと以外は実施例1と同様にして、コア・シェル型重合体粒子を得た。上記により得られたコア・シェル型重合体粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ(商品名「RX200」、日本エロジル社製)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して電子写真用トナーとした。なお、減圧ストリッピング中の泡の発生ならびに、減圧ストリッピング後の重合体分散液中の凝集物量増大ならびに蒸発タンク内および攪拌機へのスケールの付着は認められなかった。測定結果、評価結果を表1に示す。

【0063】[実施例4]減圧ストリッピング処理の時間を10時間とした以外は、実施例3と同様にして電子写真用トナーを得た。なお、減圧ストリッピング中の泡の発生ならびに、減圧ストリッピング後の重合体分散液中の凝集物量増大ならびに蒸発タンク内および攪拌機へのスケールの付着は認められなかった。測定結果、評価結果を表1に示す。

【0064】[比較例1]減圧ストリッピング処理を行なわなかった以外は、実施例1と同様にして電子写真用懸濁重合トナーを得た。得られたトナーのガラス転移温度は55°C、体積平均粒径は7.2μmで粒径分布が狭かったが、残留スチレン量は360ppm、残留n-ブチルアクリレート量は102ppm、残留メチルメタクリレート量は56ppmであり、臭気評価は×であった。結果を表1に示す。

【比較例2】減圧ストリッピング処理を行なわなかった以外は、実施例3と同様にして電子写真用懸濁重合トナーを得た。得られたトナーの体積平均粒径は7.1μmで粒径分布が狭く、残留スチレン量は205ppm、残留n-ブチルアクリレート量は78ppm、残留メチルメタクリレート量は42ppmであり、臭気評価は△であった。結果を表1に示す。

【比較例3】攪拌機付き混合タンクの攪拌翼を上段、下段とも傾斜パドル翼とし、いずれの翼も処理中に常に液中に没した状態として、実施例1同様の減圧ストリッピング処理を試みたところ、液面での発泡が激しく所望の減圧ストリッピング処理が不可能であった。このためトナーが凝集してしまい画出しができなかった。

【0065】

【表1】

(表 1)

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
蒸発タンク内						
温度 (°C)	75	75	75	75	—	—
圧力(torr)	290	290	290	290	—	—
時間(hr)	5	10	5	10	—	—
重合トナー						
dv(μ m)	7. 1	6. 8	7. 3	7. 1	7. 2	6. 9
dv/dp	1. 3	1. 3	1. 2	1. 2	1. 2	1. 2
Tg (°C)	55	56	48	48	55	48
流動性 (%)	65	68	63	62	48	42
残留金属(ppm)	78	100	96	81	140	90
溶融粘度 (×10 <sup>4</sup> ポイズ)	6. 5	7. 0	5. 7	6. 6	7. 1	6. 5
残留モノマー 1)						
乾燥前						
ST	76	39	148	78	—	—
BA	0	0	0	0	—	—
MMA	0	0	0	0	—	—
乾燥後						
ST	50	30	69	48	360	205
BA	0	0	0	0	102	78
MMA	0	0	0	0	56	42
画質						
H/H(枚)	12000	11000	10000	12000	9000	9000
L/L(枚)	13000	13000	11000	13000	10000	10000
臭気	○	○	○	○	×	△

1) 単位は何れも ppm

ST : スチレン

BA : ブチルアクリレート

MMA : メチルメタクリレート

【0066】以上の結果から、特定の攪拌条件下での減圧ストリッピングにより重合性单量体は効率よく除去することができ、しかも粒子の凝集もない流動性に優れた重合法トナーが得られることを確認した。

【0067】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーを用いることにより、臭気などの環境への影響が少ない状態での連続高速印刷が実現される。